



21 Aktenzeichen: 197 57 589.7  
22 Anmeldetag: 23. 12. 97  
43 Offenlegungstag: 25. 6. 98

30 Unionspriorität:

343572/96	24. 12. 96	JP
3422/97	13. 01. 97	JP
132023/97	22. 05. 97	JP

71 Anmelder:

Oji Paper Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:

Berz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

72 Erfinder:

Aoyama, Shigeo, Toyonaka, JP; Mando, Ritsuo,  
Sakai, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

54 **Wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Liner-freien  
wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogen, welcher  
umfaßt:

einen Schichtträger,  
eine auf einer Seite des Schichtträgers vorgesehene wär-  
meempfindliche Aufzeichnungsschicht,  
eine auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht  
vorgesehene Sperrschicht,  
eine auf der Sperrschicht vorgesehene Ablöseschicht und  
eine auf der anderen Seite des Schichtträgers vorgesehe-  
ne Haftschrift, wobei die Sperrschicht aus einer Be-  
schichtungszusammensetzung gebildet ist, die kolloidale  
Kieselsäure und mindestens ein aus wasserlöslichen Har-  
zen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewähltes  
Harz umfaßt. Dieser Bogen weist ausgezeichnete Auf-  
zeichnungsempfindlichkeit und ausgezeichnetes Laufver-  
halten im Drucker auf und ist hinsichtlich Kohäsion zwi-  
schen der Sperrschicht und der Ablöseschicht hervor-  
ragend.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Liner-freien wärmeempfindlichen Aufzeichnung-Haftbogen.

5     Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, in denen aufgezeichnete Bilder dadurch erzeugt werden, daß man eine Mehrzahl von farberzeugenden Mitteln dazu veranlaßt, durch Wärme miteinander in Kontakt zu gelangen, sind  
 wohl bekannt. Da derartige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien relativ billig sind und darauf unter Verwen-  
 dung einer kompakten Aufzeichnungsrichtung mit einfacher Wartung ausgezeichnete Bilder erzeugt werden können,  
 werden die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien weitverbreitet als Aufzeichnungsmedien für Facsimile-Gerä-  
 te und vielfältig Computer eingesetzt und weisen auch eine breite Anwendung in anderen Gebieten auf.

10     Als eine dieser Anwendungen sei ein wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen erwähnt, der beispielsweise für das POS (Verkaufspunkt)-System eingesetzt wird. Im herkömmlichen System, in welchem Haftetiketten von Aufzeich-  
 nungsvorrichtungen ausgegeben werden, reichte es aus, daß das System eine solche Haftetiketten-Ausgabegeräte lieferte,  
 die das manuelle Etikettenanbringungsverfahren nicht verzögerte. Mit der Verbreitung von automatisch betriebenen Eti-  
 kettiermaschinen, die in Kombination mit einem Transportband eingesetzt werden, ist gefordert worden, Haftetiketten  
 15     mit höherer Geschwindigkeit herzustellen. Die Haftetiketten-Ausgabegeräte ist auf Grund der Entwicklung von Informati-  
 onsverarbeitungsverfahren und der Verbesserung bei der Leistung von Aufzeichnungsrichtungen in letzter Zeit  
 schneller geworden. Im allgemeinen ist jedoch die Zahl der Haftetiketten, die von einer Rolle des wärmeempfindlichen  
 Haftbogens ausgegeben werden kann, beschränkt, da der wärmeempfindliche Aufzeichnungs-Haftbogen einen Ablöse-  
 Liner aufweist, der sich auf der rückseitigen Oberfläche des Bogens befindet, um die Haftschicht zu schützen, was zu ei-  
 20     ner Zunahme des Durchmessers einer Rolle des Bogens führt, während die Größe einer in die Aufzeichnungsrichtung  
 einzusetzenden Rolle begrenzt ist, mit dem Ergebnis, daß mit einer Zunahme der Aufzeichnungsrate die Rolle aus dem  
 Haftbogen der Aufzeichnungsrichtung häufig zugeführt werden muß. Darüber hinaus gibt es in diesem Fall ein weite-  
 res Problem, das mit der Entsorgung des Ablöse-Liners zu tun hat. Weiterhin ist der Anteil der Kosten des Ablöse-Li-  
 ners relativ zu den Gesamtkosten des wärmeempfindlichen Haftbogens nicht klein.

25     Demgemäß besteht eine starke Nachfrage nach einem Liner-freien wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogen,  
 der selbst bei Verwendung in der Verteilungssteuerung, die sich für eine Hochgeschwindigkeits-Ausgabe von Haftetiket-  
 ten eignet, keine Probleme mit sich bringt und hinsichtlich der Umweltprobleme und der Herstellungskosten von Vorteil  
 ist.

30     Liner-freie wärmeempfindliche Aufzeichnungs-Haftbögen werden in den JP-A-54842/1985, 165989/1990, 8541/1993  
 und 222717/1994 vorgeschlagen.

Seit kurzem gibt es jedoch zunehmende Gelegenheiten, in denen Liner-freie wärmeempfindliche Aufzeichnungs-Haft-  
 bögen für Zwecke der Verteilungssteuerung eingesetzt werden, z. B. als Haftbögen, die für den Transport oder als Flug-  
 zeug-Gepäcketiketten verwendet werden und strenger Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden als Liner-freie wär-  
 35     meempfindliche Aufzeichnungs-Haftbögen, die für Behälter oder die Lebensmittel-Verpackung verwendet werden. In  
 einer Rolle herkömmlicher Liner-freier wärmeempfindlicher Haftbögen, in denen die Oberfläche einer Ablöseschicht in  
 Kontakt mit der Oberfläche der Haftschicht steht, besteht, wenn die Kohäsion zwischen der Ablöseschicht und der Sperr-  
 schicht, die sich auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht befindet, gering ist, die Möglichkeit, daß die Ablö-  
 seschicht teilweise entfernt wird und an der Haftschicht klebt, insbesondere wenn der Haftbogen hoher Temperatur und  
 hoher Feuchtigkeit ausgesetzt wird.

40     Die Liner-freien wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen, die in den obigen Veröffentlichungen offenbart  
 sind, neigen dazu, an einer unzureichenden Haftung der Haftschicht und an einem Verschwinden der aufgezeichneten  
 Bilder zu leiden, und lassen deshalb Raum für Verbesserungen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeich-  
 45     nungs-Haftbögen, die hinsichtlich Aufzeichnungsempfindlichkeit und Laufverhalten im Drucker ebenso wie hinsichtlich  
 Kohäsion zwischen einer Sperrschicht und einer Ablöseschicht ausgezeichnet sind.

Die Liner-freien wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen der vorliegenden Erfindung umfassen  
 einen Schichtträger,  
 eine auf einer Seite des Schichtträgers vorgesehene wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,  
 eine auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorgesehene Sperrschicht,  
 50     eine auf der Sperrschicht vorgesehene Ablöseschicht und  
 eine auf der anderen Seite des Schichtträgers vorgesehene Haftschicht,  
 wobei die Sperrschicht aus einer Beschichtungszusammensetzung gebildet ist, die kolloidale Kieselsäure und mende-  
 stens ein aus der Gruppe der wasserlöslichen Harze und wasserdispersierbaren Harze ausgewähltes Harz umfaßt.

Die Erfinder haben umfangreiche Forschungen durchgeführt und herausgefunden, daß die wie oben angegebenen Li-  
 55     ner-freien wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen hinsichtlich Aufzeichnungsempfindlichkeit und Laufverhal-  
 ten im Drucker ausgezeichnet sind und auch hinsichtlich Kohäsion zwischen der Sperrschicht und der Ablöseschicht her-  
 vorragend sind.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnis ist die vorliegende Erfindung bewerkstelligt worden.

60     Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt des wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogens der vorliegenden Erfin-  
 dung, welcher der Reihe nach umfaßt eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 2, eine Sperrschicht 3 und eine  
 Ablöseschicht 4 auf einer Seite des Schichtträgers 1 und eine Haftschicht 5 auf der anderen Seite des Schichtträgers 1.

Fig. 2 ist ein schematischer Querschnitt des wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogens der vorliegenden Erfin-  
 dung, in welchem weiter eine Zwischenschicht 6 zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht 2 und der  
 65     Sperrschicht 3 vorgesehen ist.

In den Zeichnungen bezeichnen identische Bezugsziffern identische Schichten.

## 1. Schichtträger

Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Schichtträger umfassen beispielsweise holzfreies Papier (neutralisiertes Papier, saures Papier), Kunststoffolie, synthetisches Papier, Vliese und dergleichen. Wenn holzfreies Papier als Schichtträger eingesetzt wird, kann die Oberfläche des holzfreien Papiers mit einem Fluor-haltigen Harz behandelt sein, um dadurch die Haltbarkeit der aufgezeichneten Bilder zu verbessern.

## 2. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht

Als wärmeempfindliches Aufzeichnungssystem, welches in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, können beispielsweise erwähnt werden eine Kombination eines Leuko-Farbstoffes und eines farbenentwickelnden Mittels, eine Kombination eines Diazonium-Salzes und eines Kupplers, eine Kombination einer Chelat-Verbindung eines Übergangsmetalls, wie beispielsweise Eisen, und eines farbenentwickelnden Mittels, eine Kombination einer aromatischen Isocyanat-Verbindung und einer Imino-Verbindung und dergleichen. Unter diesen Beispielen ist eine Kombination eines Leuko-Farbstoffes und eines farbenentwickelnden Mittels bevorzugt, da diese Kombination hinsichtlich der Farbdichte des aufgezeichneten Bildes ausgezeichnet ist.

Es kann eine Vielfalt von bekannten Leuko-Farbstoffen und farbenentwickelnden Mitteln eingesetzt werden.

In der vorliegenden Erfindung nützliche Leuko-Farbstoffe schließen beispielsweise ein 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-cyclohexyl)-amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Dimethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Di(n-butyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Di(n-pentyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Di(n-butyl)amino-7-(o-chlorphenylamino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(o-fluorophenylamino)fluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-n-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Di(n-butyl)amino-6-methyl-7-m-toluidino-fluoran, 3-(N-n-Hexyl-N-ethyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isobutyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-p-ethoxyanilino-fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 2,2-Bis(4-[6'-(N-cyclohexyl-N-methyl-amino)-3'-methylspiro[phthalid-3,9'-xanthen-2'-ylamino]phenyl]propan, 3-Diethylamino-7-(3'-trifluormethylphenyl)amino-fluoran, 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-7-chlorfluoran, 3,3-Bis[1-(4-methoxyphenyl)-1-(4-dimethylaminophenyl)ethylen-2-yl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, 3,3-Bis[1-(4-methoxyphenyl)-1-(4-pyrrolidinophenyl)ethylen-2-yl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid, 3-[p-(p-Anilinoanilino)anilino]-6-methyl-7-chlorfluoran und dgl.

Die Leuko-Farbstoffe sind nicht auf die oben erwähnten beschränkt und es können zwei oder mehr derselben in Mischung eingesetzt werden. Unter den oben erwähnten Farbstoffen wird 3-Di(n-butyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran unter dem Gesichtspunkt der Farbdichte, Aufzeichnungsempfindlichkeit und Haltbarkeit der aufgezeichneten Bilder ebenso wie der Stabilität der nicht gefärbten (nicht aufgezeichneten) Teile bevorzugt eingesetzt.

Der Leuko-Farbstoff wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis 40 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, eingesetzt.

Farbenentwickelnde Mittel, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen beispielsweise Phenol-Verbindungen, wie 4,4'-Isopropylidendiphenol, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylpentan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, Hydrochinonmonobenzylother, Benzyl-4-hydroxybenzoat, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 3,3'-Diallyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-4'-methylidiphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-benzyloxyphenylsulfon, Butyl-bis(phydroxyphenyl)acetat, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,4-Bis[α-methyl-α-(4'-hydroxyphenyl)ethyl]benzol, 1,3-Bis[α-methyl-α-(4'-hydroxyphenyl)ethyl]benzol, Di(4-hydroxy-3-methylphenyl)sulfid, 2,2'-Thiobis(3-tert-octylphenol), 2,2'-Thiobis(4-tert-octylphenol), 2,4-Dihydroxy-2'-methoxybenzanilid usw.; Verbindungen mit einer oder mehreren -SO<sub>2</sub>NH-Bindungen im Molekül, wie z. B. N-p-Tolylsulfonfyl-N'-phenylharnstoff, 4,4'-Bis(p-toluolsulfonfyl)aminocarbonylamino)diphenylmethan, N-p-Tolylsulfonfyl-N'-(p-tolyl)harnstoff; aromatische Carbonsäuren, z. B. p-Carboxenzoesäure, 4-[2-(p-Methoxyphenoxy)ethoxy]salicylsäure usw.; Salze der aromatischen Carbonsäuren mit einem mehrwertigen Metall wie Zink, Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan, Mangan, Zinn und Nickel.

Unter den oben als Beispiele angegebenen farbenentwickelnden Mitteln werden 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon und 3,3'-Diallyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon bevorzugt eingesetzt, da sie auf gezeichnete Bilder mit ausgezeichnete Langzeit-Lagerstabilität und Feuchtigkeitsbeständigkeit liefern. Zusätzlich werden 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, Zink-4-[2-(p-methoxyphenoxy)ethoxy]salicylat, Zink-4-[3-(p-tolylsulfonfyl)propoxy]salicylat, Zink-5-[p-(2-p-methoxyphenoxyethoxy)cumyl]salicylsäure und dgl. vorzugsweise eingesetzt, wenn der resultierende wärmeempfindliche Aufzeichnungs-Haftbogen für eine lange Zeitspanne aufbewahrt wird, da dieses Zink-Verbindungen nicht den ungünstigen Wirkungen unterliegen, die durch das Haftmittel der Haftschicht hervorgerufen werden, insbesondere den ungünstigen Wirkungen, die durch die Ismulatoren oder restlichen Monomere, die in den Acrylharz zu Haftmitteln eingeschlossen sind und zu einer Verschlechterung der Farbenentwicklungsfähigkeit führen, hervorgerufen werden.

Das Verhältnis eines Leuko-Farbstoffes zu einem farbenentwickelnden Mittel wird geeigneterweise in Abhängigkeit von der Natur des eingesetzten Leuko-Farbstoffes und des eingesetzten farbenentwickelnden Mittels gewählt und das Verhältnis ist nicht speziell beschränkt. Im allgemeinen wird das farbenentwickelnde Mittel in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise etwa 1 bis 5 Gewichtsteilen, pro Gewichtsteil des Leuko-Farbstoffes eingesetzt.

Gewünschtenfalls kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ein die Haltbarkeit verbesserndes Mittel enthalten, um die Haltbarkeit der aufgezeichneten Bilder zu verbessern, oder kann einen Sensibilisator zur Erhöhung der Aufzeichnungsempfindlichkeit enthalten.

Konkrete Beispiele für derartige die Haltbarkeit verbessernde Mittel umfassen gehinderte Phenol-Verbindungen wie

2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Thiobis(2-methyl-6-tert-butylphenol), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)butan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan usw.; Epoxy-Verbindungen wie 1,4-Diglycidylätherdiphenylsulfon, 4,4'-Diglycidylätherdiphenylsulfon, 4-Benzoyloxy-4'-(2-methylglycidyläther)diphenylsulfon, Diglycidylterephthalat, Epoxy-Harz vom Kresol-Novolak-Typ, Epoxy-Harz vom Phenol-Novolak-Typ, Epoxy-Harz vom Bisphenol A-Typ usw.; N, N'-Di-2-naphthyl-p-phenylenediamin, Natriumsalz oder mehrwertige Metall (z. B. Calcium, Magnesium)-Salze von 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat, Bis(4-ethyleniminocarbonylamino)phenylmethan usw.

Beispiele für Sensibilisatoren umfassen Stearinsäureamid, Methylendibisstearinsäureamid, Dibenzylterephthalat, Benzyl-p-benzoyloxycenzoat, 2-Naphthylbenzylether, m-Terphenyl, p-Benzylbiphenyl, p-Tolylbiphenylether, Di(p-methoxyphenyläthyl)ether, 1,2-Di(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Di(4-methylphenoxy)ethan, 1,2-Di(4-methoxyphenoxy)ethan, 1,2-Di(4-chlorphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxymethan, 1-(4-Methoxyphenoxy)-2-(3-methylphenoxy)ethan, p-Methylthio-phenylbenzylether, 1,4-Di(phenylthio)butan, p-Acetophenetid, N-Acetoacetyl-p-toluidin, Di(biphenyläthoxy)benzol, Di-p-chlorbenzoyloxalat, Di-p-methylbenzoyloxalat, Dibenzoyloxalat usw.

Die einzusetzenden Mengen des die Haltbarkeit verbessernden Mittels und des Sensibilisators sind nicht speziell beschränkt, aber allgemein liegt die Menge des die Haltbarkeit verbessernden Mittels und des Sensibilisators bei jeweils 4 Gewichtsteilen oder weniger, vorzugsweise etwa 0,2 bis 2 Gewichtsteilen, pro Gewichtsteil des farbenentwickelnden Mittels.

Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird im allgemeinen gebildet, indem man eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf eine Seite des Schichtträgers aufträgt, gefolgt von Trocknung. Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wird beispielsweise hergestellt durch Dispergieren eines Leuko-Farbstoffes, eines farbenentwickelnden Mittels und gewünschtenfalls eines Sensibilisators und eines die Haltbarkeit verbessernden Mittels, entweder gemeinsam oder getrennt, unter Verwendung einer Bewegungs- und Pulverisiervorrichtung, wie beispielsweise einer Kugelmühle, eines Attritors, einer Sandmühle oder dergleichen, um Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 µm oder weniger zu liefern, und Zugabe eines wasserlöslichen Harzes und/oder eines wasserdispergierbaren Harzes zu der Dispersion.

Beispiele für das wasserlösliche Harz und/oder das wasserdispergierbare Harz, das der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zugesetzt werden soll, umfassen Stärken, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Kasein, Gummiarabicum, Polyvinylalkohole, Carboxyl-modifizierte Polyvinylalkohole, Acetoacetylgruppe-modifizierte Polyvinylalkohole, Silicium-haltige Polyvinylalkohole, Diisobutylmaleinsäureanhydrid-Copolymer-Salze, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Salze, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer-Salze, Styrol-Acrylsäure-Copolymer Salze, Harnstoff-Harze, Melamin-Harze, Amid-Harze, Polyester-Polyurethan-Latex, Acryl-Latex, Styrol-Butadien-Latex usw. Als Beispiele für das Salz der oben beschriebenen Copolymere können das Natriumsalz, das Kaliumsalz, das Ammoniumsalz und dergleichen genannt werden.

Unter den oben genannten wasserlöslichen Harzen und/oder wasserdispergierbaren Harzen werden Polyvinylalkohole, Carboxyl-modifizierte Polyvinylalkohole, Acetoacetylgruppe-modifizierte Polyvinylalkohole, Silicium-haltige Polyvinylalkohole und dergleichen bevorzugt, da sie eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit ausgezeichneter Kohäsion an der Sperrschicht liefern. Die einzusetzende Menge an wasserlöslichem Harz und/oder wasserdispergierbarem Harz ist nicht speziell beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis etwa 40 Gewichts-%, insbesondere etwa 10 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

Zur Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann gewünschtenfalls ein die Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel gegeben werden. In der vorliegenden Erfindung einzusetzende die Wasserbeständigkeit verbessernde Mittel schließen beispielsweise ein Glyoxal, Borsäure, Dialdehyd-Stärke, Methylolharnstoff, Epoxy-Verbindungen (z. B. Polyamid-Epoxyharze, Glycerin-Polyglycidylether und dergleichen) usw. Die Menge an einzusetzendem die Wasserbeständigkeit verbessernden Mittel ist nicht speziell beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10 Gewichts-%, insbesondere etwa 0,1 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

Weiter können der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erforderlichenfalls vielfältige Arten von Hilfsstoffen zugesetzt werden. Derartige Hilfsstoffe sind beispielsweise Pigmente wie Kaolin, gefälltes (oder vermahlenes) Calciumcarbonat, calciniertes Kaolin, Titanoxid, Magnesiumcarbonat, Aluminiumhydroxid, amorphe Kieselsäure, Harnstoff-Formaldehyd-Harzfüllstoff; Tenside wie Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumdecylbenzolsulfonat, Natriumsalz von Laurylalkoholschwefelsäureester, Fettsäure-Metallsalze usw.; Wachse wie Zinkstearat, Calciumstearat, Polyethylenwachs, Carnaubawachs, Paraffinwachs, Esterwachs usw.; Hydrazid-Verbindungen, Antischaum-Mittel und Farbstoffe.

Die einzusetzende Menge an Hilfsstoff ist nicht speziell beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 bis 20 Gewichts-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

Das Verfahren zur Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist nicht speziell beschränkt. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird beispielsweise gebildet, indem man die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit Hilfe einer Luftmesser-Beschichtung, einer Variablen-Beschichtung, einer reinen Klingenschichtung, einer Stangenklingen-Beschichtung, einer Beschichtung mit kurzer Verweilzeit, einem Florstreichverfahren, einer Düsenbeschichtung oder dergleichen auf eine Seite des Schichtträgers in einer Menge von 2 bis 12 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 3 bis 7 g/m<sup>2</sup>, auf Trockengewichts-Basis aufträgt, gefolgt von Trocknung.

## 3. Sperrschicht

Erfindungsgemäß wird die spezielle Sperrschicht auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorgesehen, indem man darauf eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht aufträgt, wobei die Beschichtungszusammensetzung kolloidale Kieselsäure und mindestens ein Harz aus der Gruppe der wasserlöslichen Harze und wasserdispergierbaren Harze umfaßt. Die resultierende Sperrschicht liefert eine verbesserte Kohäsion zwischen der Sperrschicht und der Ablöschschicht und eine verbesserte Fähigkeit der Ablöschschicht, sich leicht von der Haftschicht zu lösen, und ist weiter bei der Verbesserung des Laufverhaltens im Drucker und der Aufzeichnungsempfindlichkeit wirksam.

Die Menge an kolloidaler Kieselsäure (berechnet als Feststoffe) ist nicht speziell beschränkt. Wenn die Menge an kolloidaler Kieselsäure weniger als 5 Gewichts-% bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht beträgt, ist es möglich, daß die Kohäsion zwischen der Sperrschicht und der Ablöschschicht unzureichend wird. Andererseits könnte es sein, daß die Ablösefähigkeit der Ablöschschicht verschlechtert wird, wenn die Menge mehr als 60 Gewichts-% beträgt. Deshalb liegt die einzusetzende Menge an kolloidaler Kieselsäure vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis 60 Gewichts-% (insbesondere etwa 10 bis etwa 40 Gewichts-%), berechnet als Feststoffe, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht wird beispielsweise hergestellt durch Mischen, in Anwesenheit von Wasser als Dispergiermedium, mindestens eines Harzes aus der Gruppe der wasserlöslichen Harze und wasserdispergierbaren Harze mit kolloidaler Kieselsäure mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 5 bis 50 nm.

Im Gegensatz zu amorpher Kieselsäure, die üblicherweise durch das Trockenverfahren, Aerogelverfahren, Naßverfahren oder dergleichen erhalten wird und aus Sekundärteilchen mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 10 µm zusammengesetzt ist, liegt die kolloidale Kieselsäure zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in Form eines Kolloids vor, das Wasser als Dispergiermedium enthält und Primärteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 5 bis 50 nm enthält.

Im allgemeinen wird die kolloidale Kieselsäure hergestellt durch Verwendung von Natriumsilicat als Ausgangsmaterial. In der vorliegenden Erfindung eingesetzte kolloidale Kieselsäure weist vorzugsweise einen pH im Bereich von etwa 5 bis 11 auf und enthält restliches Natriumoxid in einer Menge von weniger als 0,5 Gewichts-%. Die kolloidale Kieselsäure, in welcher kolloidale Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt sind, ist besonders bevorzugt, da eine derartige kolloidale Kieselsäure der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht eine ausgezeichnete Lagerstabilität verleiht. Die kolloidale Kieselsäure, in welcher kolloidale Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt sind, wird beispielsweise hergestellt, indem man die Silanol-Oberflächen der kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Natriumaluminat umsetzt. Weiter ist die kolloidale Kieselsäure, die mit Ammoniak behandelt ist, ebenfalls besonders bevorzugt, da eine derartige kolloidale Kieselsäure nach der Trocknung wenig restliches Alkalimetall aufweist und somit die Thermodruckköpfe weniger korrodiert.

Als das mindestens ein Harz, das aus der wasserlöslichen Harzen und wasserdispergierbaren Harzen bestehenden Gruppe ausgewählt ist und in die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht eingeschlossen werden soll, können vielfältige Harze, die herkömmlicherweise verwendet werden, erwähnt werden. Beispiele für derartige wasserlösliche Harze umfassen Stärken wie Stärke, oxidierte Stärke usw.; Cellulosen wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose usw.; Kasein, Gelatine, Gummi arabicum; Polyvinylalkohole wie vollständig (oder teilweise) verseifte Polyvinylalkohole, Carboxyl-modifizierte Polyvinylalkohole, Acetoacetylgruppe-modifizierte Polyvinylalkohole, Silicium-haltige Polyvinylalkohole usw.; Diisobutylene-Maleinsäure-Copolymer-Natriumsalze, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer-Ammoniumsalze; Copolymere, die hauptsächlich Styrol und ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuresalze umfassen, wie beispielsweise Styrol-Maleinsäure-Copolymer-Ammoniumsalze, Styrol-Acrylsäure-Copolymer-Natriumsalze, Styrol-Itaconsäure-Copolymer-Natriumsalze usw.; Harstoff-Harze, Melamin-Harze, Amid-Harze usw. Beispiele für die wasserdispergierbaren Harze sind Styrol-Butadien-Latex, Polyester-Polyurethan-Latex, Styrol-Acryl-Latex usw.

Unter den oben erwähnten wasserlöslichen Harzen und wasserdispergierbaren Harzen werden Acetoacetyl-modifizierter Polyvinylalkohol, Kasein oder ein Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie beispielsweise Maleinsäure, Acrylsäure oder Itaconsäure, umfassendes Copolymer vorzugsweise eingesetzt, da sie der Sperrschicht eine ausgezeichnete Haftung verleihen. Beispiele für die Salze der ethylenisch ungesättigten Carbonsäure sind Ammoniumsalz, Natriumsalz, Kaliumsalz und dergleichen.

Insbesondere werden unter den Copolymeren, die Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfassen, diejenigen mit einer Säurezahl von 40 bis 80 mg KOH/g Harz, insbesondere 45 bis 60 mg KOH/g Harz bevorzugt, da die Verwendung derartiger Copolymere die nachteiligen Auswirkungen des Haftmittels, das in der Haftschicht enthalten ist, auf die wärmeempfindlichen Schicht reduzieren oder minimieren, das heißt das Auftreten von Schleierbildung und die Abnahme der Farbbildungsfähigkeit. Hierin ist die Säurezahl definiert als die Zahl der Milligramm KOH, die für die Neutralisation von 1 g Copolymer erforderlich sind.

Wenn Acetoacetyl-modifizierte Polyvinylalkohole eingesetzt werden, werden diejenigen mit einem Acetoacetylierungsgrad von etwa 0,1 bis 10 Mol-%, einem Polymerisationsgrad von etwa 200 bis 2500 und einem Vernetzungsgrad von 80 bis 100% bevorzugt. Der Acetoacetylierungsgrad wird hierin definiert als der Prozentsatz (Mol-%) der Menge von Acetoacetylgruppen, die in dem Acetoacetyl-modifizierten Polyvinylalkohol bezogen auf die Menge an Hydroxylgruppen, restlichen Acetylgruppen und Acetoacetylgruppen enthalten ist.

Die einzuschließende Menge des mindestens einen Harzes, das aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispergierbaren Harzen ausgewählt ist, liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 30 bis etwa 95 Gewichts-%, vorzugsweise etwa 40 bis 65 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht.

Es ist auch möglich, zusätzlich zu kolloidaler Kieselsäure vielfältige bekannte Pigmente zu der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht zu geben, solange die gewünschten Wirkungen der vorliegenden Erfindung

nicht beeinträchtigt werden. Konkrete Beispiele für derartige Pigmente schließen Calciumcarbonat, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Talkum, Kaolin, Ton, calcinierten Ton, Harnstoff-Formalin-Harzfüllstoff usw. ein.

- Die Pigment-Menge ist nicht speziell beschränkt, es wird aber bevorzugt, daß die Gesamtmenge des Pigments und des Feststoffgehalts an kolloidaler Kieselsäure im Bereich von 10 bis 70 Gewichts-%, insbesondere 15 bis 60 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht liegt.

- Der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht kann ein die Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel zugesetzt werden. Beispiele für in der vorliegenden Erfindung einzusetzende die Wasserbeständigkeit verbessernde Mittel umfassen Glyoxal, Formalin, Polyamid-Epoxyharz, Polyhydrazid, Dimethylolharnstoff, Borsäure, Borax usw. Die zu verwendende Menge an die Wasserbeständigkeit verbesserndem Mittel ist nicht speziell beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 bis 20 Gewichts-%, insbesondere etwa 0,1 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht.

- Weiter können gewünschtenfalls vielfältige Arten von Hilfsstoffen der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht zugesetzt werden. Derartige Hilfsstoffe sind beispielsweise Tenside wie Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumsalz von Laurylalkoholschwefelsäureester, Fettsäuremetallsalze usw.; Wachse wie Zinkstearat, Calciumstearat, Polyethylenwachs, Carnaubawachs, Paraffinwachs, Esterwachs usw.; Antischaummittel und Farbstoffe.

- Die einzuschließende Menge an Hilfsstoffen ist nicht speziell beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 bis 10 Gewichts-%, insbesondere etwa 0,1 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht.

- Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht wird z. B. hergestellt durch Dispergieren mindestens eines Harzes aus der Gruppe der wasserlöslichen Harze und wasserdispergierbaren Harze, von kolloidaler Kieselsäure und, falls gewünscht, des obigen Pigments, die Wasserbeständigkeit verbessernden Mittels und Hilfsstoffes in Wasser bis zur Erzielung einer homogenen Mischung.

- Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht weist vorzugsweise einen Feststoffgehalt von etwa 5 bis 50 Gewichts-%, insbesondere 15 bis 40 Gewichts-%, auf.

- Das Verfahren für die Bildung der Sperrschicht ist nicht speziell beschränkt. Die Sperrschicht wird im allgemeinen gebildet durch Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit Hilfe von beispielsweise Luftmesser-Beschichtung, Variarklingen-Beschichtung, reiner Klingensbeschichtung, Stangenklingen-Beschichtung, Beschichtung mit kurzer Verweilzeit, Florstreichverfahren, Düsenbeschichtung oder dergleichen, gefolgt von Trocknung.

- Wenn eine unten beschriebene Zwischenschicht bereitgestellt wird, wird die Sperrschicht gebildet durch Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht auf die Zwischenschicht.

- Die Menge der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht ist nicht speziell beschränkt. Im allgemeinen wird die Zusammensetzung in einer Menge von etwa 0,5 bis 10 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 1 bis 5 g/m<sup>2</sup>, auf Trockengewichts-Basis aufgebracht.

#### 4. Ablöseschicht

- Der wärmeempfindliche Haft-Aufzeichnungsbogen der vorliegenden Erfindung ist frei von dem Ablöse-Liner, da der Bogen der Reihe nach eine Sperrschicht und eine Ablöseschicht auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sowie eine Haftschicht auf der gegenüberliegenden Seite des Schichtträgers umfaßt. Die Ablöseschicht wird vorzugsweise gebildet durch Aufbringen einer Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Ablöseschicht, die hauptsächlich eine UV-härtbare Silicon-Verbindung oder eine Elektronenstrahl-härtbare Silicon-Verbindung umfaßt, auf die Sperrschicht und Härtung der Überzugsschicht durch UV-Strahlen-Bestrahlung oder Elektronenstrahl-Bestrahlung.

- Die in der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Silicon-Verbindungen sind diejenigen, die herkömmlicherweise in der Technik eingesetzt werden, und schließen beispielsweise eine Zusammensetzung, die ein Mercaptogruppe-haltiges Organopolysiloxan und ein Vinylgruppe-haltiges Organopolysiloxan umfaßt; Acryloylgruppe-, Methacryloylgruppe- oder Cinnamoylgruppe-haltige Organopolysiloxane; Maleimidogruppe- oder Phenylmaleimidogruppe-haltige Organopolysiloxane; eine Zusammensetzung, die ein Azidogruppe-haltiges Organopolysiloxan und ein Vinylgruppe-haltiges Polysiloxan umfaßt Thioacryloylgruppe-, Thiomethacryloylgruppe- oder Thioacinnamoylgruppe-haltige Organopolysiloxane; und Acrylamidogruppe-, Methacrylamido- oder Cinnamoylamidogruppe-haltige Organopolysiloxane usw.

- Wenn eine UV-härtbare Silicon-Verbindung eingesetzt wird, ist es erforderlich, einen Polymerisationsinitiator zu verwenden. Konkrete Beispiele für den Polymerisationsinitiator umfassen diejenigen, die herkömmlicherweise eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoylalkylether und die Derivate desselben, Acetophenon und die Derivate desselben, Thioxanthon und die Derivate desselben usw. Die einzusetzende Menge an Polymerisationsinitiator beträgt im allgemeinen etwa 0,01 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile der Silicon-Verbindung.

- Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Ablöseschicht besteht aus der obigen Silicon-Verbindung per se, die gewünschtenfalls einen Polymerisationsinitiator enthalten kann.

- Die aufzubringende Menge an Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Ablöseschicht beträgt im allgemeinen 0,3 bis 5 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 3 g/m<sup>2</sup>. Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Ablöseschicht wird üblicherweise auf die gesamte Oberfläche der Sperrschicht aufgebracht, aber gelegentlich kann sie auch nur auf einen Teil der Oberfläche der Sperrschicht aufgebracht werden.

- Unter Berücksichtigung der Anpassung an den Thermodruckkopf während der Aufzeichnung wird die optische Oberflächenrauhigkeit der Ablöseschicht-Oberfläche (Rp-Wert) vorzugsweise auf 0,1 bis 2,0 µm, noch bevorzugter auf 0,3 bis 1,5 µm, wie gemäß JIS B 0652 gemessen, eingestellt, um einen guten Kopfreinigungseffekt und ein ausgezeichnetes

Laufverhalten im Drucker zu erzielen. Eine optische Oberflächenrauigkeit von unter  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  führt zu einem unzureichenden Reinigungseffekt, während eine optische Oberflächenrauigkeit von mehr als  $2,0\text{ }\mu\text{m}$  möglicherweise die Qualität der aufgezeichneten Bilder beeinträchtigt.

Die Oberflächenrauigkeit der Ablöseschicht-Oberfläche kann durch ein herkömmliches Verfahren, wie beispielsweise Superkalandrierung, in dem obigen Bereich eingestellt werden.

## 5. Haftschrift

Die in der Haftschrift eingesetzten Haftmittel sind nicht speziell beschränkt und vielfältige Haftmittel, die herkömmlicherweise auf dem Gebiet der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsaufhebungen verwendet werden, können eingesetzt werden. Beispielsweise werden Heißschmelz-Klebstoffe, wie beispielsweise Naturkautschuk oder dergleichen, und Latex-Klebstoffe, wie beispielsweise Acrylharz-Latex-Klebstoffe und Styrol-Butadien-Copolymer-Latex-Klebstoffe, eingesetzt. Hinsichtlich der Haftung werden Universal-Haftmittel, Haftmittel vom stark haftenden Typ, vom bei niedriger Temperatur haftenden Typ, vom ablösbaren Typ und dergleichen in der vorliegenden Erfindung eingesetzt. Die Haftung kann durch vielfältige Verfahren, wie beispielsweise Wahl der Harze im Fall der Verwendung der Latex-Klebstoffe oder durch Änderung der Größe der Punkte, die durch Tiefdruckbeschichtung gebildet werden, im Fall der Verwendung von Heißschmelz-Klebstoffen gesteuert werden.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Haftschrift besteht z. B. aus dem Latex selbst, wenn einer der Latex-Klebstoffe verwendet wird.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Haftschrift weist vorzugsweise einen Feststoffgehalt von etwa 30 bis 55 Gewichts-%, insbesondere 40 bis 55 Gewichts-%, auf.

Die aufzubringende Menge an Beschichtungszusammensetzung für die Haftschrift beträgt im allgemeinen 3 bis  $50\text{ g/m}^2$ , vorzugsweise etwa 5 bis  $30\text{ g/m}^2$ , auf Trockengewichts-Basis. Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Haftschrift wird normalerweise auf die gesamte Oberfläche (entgegengesetzte Seite) des Schichtträgers aufgebracht, aber in einigen Fällen kann sie auch nur auf einen Teil der entgegengesetzten Seite des Schichtträgers aufgetragen werden.

Als Verfahren für die Bildung der Haftschrift können erwähnt werden ein Verfahren, das das direkte Auftragen der Zusammensetzung auf die entgegengesetzte Seite des Schichtträgers umfaßt, und ein Verfahren, das das Aufbringen der Zusammensetzung auf die Ablöseschicht und das anschließende Aufrollen des resultierenden Bogens zu einer Rolle, um dadurch die Haftschrift auf die entgegengesetzte Seite des Schichtträgers zu übertragen, umfaßt. Beide Verfahren können in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

## 6. Zwischenschicht

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird gewöhnlich zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und der Sperrschicht eine Zwischenschicht vorgesehen, um das Auftreten von Schleierbildung und die Abnahme in der Farbbildungsfähigkeit zu vermindern.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Zwischenschicht wird hergestellt durch gleichmäßiges Dispergieren in Wasser von mindestens einem Harz aus der Gruppe der wasserlöslichen Harze und wasserdispergierbaren Harze, wie sie oben bezüglich der Sperrschicht beschrieben wurden, und gewöhnlich eines der Wasserbeständigkeit verbessernden Mittels und eines Hilfsstoffes, ebenfalls wie oben bezüglich der Sperrschicht beschrieben.

Die einzusetzende Menge des mindestens einen Harzes aus der Gruppe der wasserlöslichen Harze und wasserdispergierbaren Harze beträgt im allgemeinen etwa 50 bis 100 Gewichts-%, insbesondere 70 bis 100 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Zwischenschicht.

Die Menge des Wasserbeständigkeit verbessernden Mittels, falls eingesetzt, beträgt normalerweise etwa 5 bis 50 Gewichts-%, insbesondere 5 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Zwischenschicht.

Die Menge an Hilfsstoff, falls eingesetzt, liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 5 bis 50 Gewichts-%, insbesondere etwa 5 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Zwischenschicht.

Es wird bevorzugt, daß die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Zwischenschicht einen Feststoffgehalt von etwa 5 bis 50 Gewichts-%, vorzugsweise etwa 15 bis 40 Gewichts-%, aufweist.

Die aufzubringende Menge an Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Zwischenschicht ist nicht speziell beschränkt, liegt aber im allgemeinen im Bereich von  $0,5\text{ bis }10\text{ g/m}^2$ , vorzugsweise etwa 1 bis  $5\text{ g/m}^2$ , bezogen auf das Trockengewicht.

Erforderlichenfalls kann zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem Schichtträger oder zwischen dem Schichtträger und der Haftschrift eine Sperrschicht oder eine Zwischenschicht vorgesehen werden, um die nachteiligen Auswirkungen auf das farbentwickelnde Mittel in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die durch den Haftstoff aus der entgegengesetzten Seite des Schichtträgers verursacht werden, zu vermindern.

Eine derartige Sperrschicht und eine derartige Zwischenschicht können auf dieselbe Weise wie oben in den Abschnitten 3 bzw. 6 beschrieben gebildet werden.

## 7. Grundierungsschicht

Da der erfindungsgemäße Haftbogen die Sperrschicht und die Ablöseschicht auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht aufweist, ist es bevorzugt, zwischen dem Schichtträger und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine Grundierungsschicht bereitzustellen, die ein Harz und ein anorganisches Pigment oder ein hohes organisches Pigment, das aus einem thermoplastischen Harz mit einer Olsorption von 80 bis  $300\text{ ml/100 g}$ , wie gemäß JIS K 5101 gemessen, zusammengesetzt ist, bereitzustellen.

Konkrete Beispiele für das Pigment schließen calciniertes Kaolin, amorphe Kieselsäure, Harnstoff-Formalin-Harzfüll-

stoff usw. ein.

Die in der Grundierungsschicht einzusetzenden Harze sind nicht speziell beschränkt. Beispielsweise können die oben erwähnten wasserlöslichen Harze und wasserdispensierbaren Harze, die der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zugegeben werden, eingesetzt werden.

- 5 Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Grundierungsschicht kann z. B. hergestellt werden durch gleichmäßiges Dispergieren des obigen anorganischen Pigments oder hohlen organischen Pigments in Wasser, das das Harz enthält.

Die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Grundierungsschicht weist vorzugsweise einen Feststoffgehalt von etwa 10 bis 65 Gewichts-%, insbesondere etwa 30 bis 50 Gewichts-%, auf.

- 10 Die Menge an Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Grundierungsschicht ist nicht speziell beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 3 bis 20 g/m<sup>2</sup>, insbesondere etwa 5 bis 15 g/m<sup>2</sup>, auf Trockengewichts-Basis.

In der vorliegenden Erfindung ist es möglich, nach der Bildung einer jeden Schicht eine Glättungsbehandlung, wie beispielsweise einer Superkalandrierung oder dergleichen, durchzuführen. Darüber hinaus werden gewünschtenfalls vielfältige Behandlungen, die auf dem Gebiet der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, eingesetzt. Beispielsweise können in dem Bogen Perforationen vorgesehen werden oder die Hafschicht kann durch Drucken auf einer vorher festgelegten Fläche, die sich von den Rändern der Perforationen unterscheidet, gebildet werden.

Im Gegensatz zu dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogen, der einen Ablöse-Liner umfaßt, kann der Liner-freie wärmeempfindliche Aufzeichnungs-Haftbogen nicht in eine Vielfalt von Gestalten geschnitten werden. Durch Drucken einer Vielfalt von Mustern oder Designs auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht oder auf die Sperrschicht sieht das an Flaschen oder dergleichen angebrachte Haftetikett jedoch so aus, als ob es ein Etikett von offensichtlich komplizierter Gestalt ist.

- 25 Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter veranschaulichen, dürfen jedoch nicht als dafür beschränkend aufgefaßt werden. Soweit nichts anderes angegeben ist, beziehen sich Teile und Prozentsätze in den Beispielen auf das Gewicht.

- 30 Beispiele 1

#### 1) Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Grundierungsschicht

- 35 Hundert Teile calciniertes Kaolin (Ölabsorption: 110 ml/100 g), 1 Teil einer 40%-igen wäßrigen Lösung von Polyacrylsäure-Natriumsalz, 14 Teile Styrol-Butadien-Latex mit einem Feststoffgehalt von 48%, 50 Teile einer 10%-igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung (Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) und 100 Teile Wasser wurden gemischt und gerührt, um eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Grundierungsschicht herzustellen.

- 40 2) Herstellung von Dispersion A

Eine Mischung von 10 Teilen 3-Di-(n-butyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 5 Teilen einer 5%-igen wäßrigen Methylcellulose-Lösung und 40 Teilen Wasser wurde unter Verwendung einer Sandmühle pulverisiert, um Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,0 µm bereitzustellen.

- 45 3) Herstellung von Dispersion B

Eine Mischung von 30 Teilen 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 5 Teilen einer 5%-igen wäßrigen Lösung von Methylcellulose und 80 Teilen Wasser wurde unter Verwendung einer Sandmühle pulverisiert, um Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,0 µm bereitzustellen.

- 50 4) Herstellung von Dispersion C

Eine Mischung von 20 Teilen 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan, 5 Teilen einer 5%-igen wäßrigen Methylcellulose-Lösung und 55 Teilen Wasser wurde unter Verwendung einer Sandmühle pulverisiert, um Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,0 µm bereitzustellen.

- 55 5) Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht

60 55 Teile Dispersion A, 115 Teile Dispersion B, 80 Teile Dispersion C, 160 Teile einer 10%-igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung (Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%), 20 Teile Styrol-Butadien-Latex mit einem Feststoffgehalt von 50%, 1 Teil einer 40%-igen wäßrigen Glyoxal-Lösung (Wasserbeständigkeit verbessertes Mittel) und 17 Teile gefälltes Calciumcarbonat wurden gemischt und gerührt, um eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zu liefern.

- 65 6) Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht

Hundert Teile einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol (Acetoacetyl-



rungsgrad: 3 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) und 50 Teile kolloidale Kieselsäure (pH: 9), in welcher die Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren, wurden gemischt und gerührt, um eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht zu liefern.

Die eingesetzte kolloidale Kieselsäure umfaßte Primärteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 20 nm und hatte einen Feststoffgehalt von 20%.

#### 7) Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Ablöseschicht

Hundert Teile eines lösungsmittelfreien UV-härtbaren Silicons (Mischung von 30 Teilen eines Mercaptogruppe-haltigen Organopolysiloxans (Mercaptogruppe-Gehalt: 1,5 Mol-%) und 70 Teilen eines Vinylgruppe-haltigen Organopolysiloxans (Vinylgruppe-Gehalt: 1,5 Mol-%) und 3 Teile Acetophenon (Polymerisationsinitiator) wurden gemischt und gerührt, um eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Ablöseschicht bereitzustellen.

#### 8) Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogens

Auf eine Seite von neutralisiertem holzfreiem Papier mit einem Gewicht von 64 g/m<sup>2</sup> wurde die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Grundierungsschicht in einer Menge von 9 g/m<sup>2</sup> auf Trockengewichts-Basis aufgebracht, gefolgt von Trocknung, um eine Grundierungsschicht zu bilden.

Auf die Grundierungsschicht wurde die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einer Menge von 6 g/m<sup>2</sup> auf Trockengewichts-Basis aufgetragen, gefolgt von Trocknung, um eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zu bilden.

Auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wurde die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht in einer Menge von 4 g/m<sup>2</sup> auf Trockengewichts-Basis aufgetragen, gefolgt von Trocknung, um eine Sperrschicht zu bilden.

Der resultierende Bogen wurde superkalandriert.

Auf die Sperrschicht wurde die Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Ablöseschicht in einer Menge von 1,0 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und der Überzug wurde durch Bestrahlung mit UV-Strahlen gehärtet, um dadurch eine Ablöseschicht zu bilden.

Darauf wurde auf die andere Seite des holzfreien Papiers ein Acrylharz-Klebstoff-Latex (Acryset TS 1105, Handelsbezeichnung, Nippon Shokubai Co., Ltd.) mit einem Feststoffgehalt von 50% in einer Menge von 20 g/m<sup>2</sup> auf Trockengewichts-Basis unter Bildung einer Haftschicht aufgebracht. Darauf wurde der resultierende Bogen zu einer Rolle gerollt, um einen Liner-freien wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogen bereitzustellen.

#### Beispiel 2

Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 100 Teilen einer 10%-igen wäßrigen Kasein-Lösung, hergestellt durch Lösen von Kasein in Wasser unter Verwendung von Ammoniak, anstelle von 100 Teilen einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol (Acetoacetylierungsgrad: 3 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Beispiel 3

Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 40 Teilen einer 20%-igen wäßrigen Lösung von Ammoniumsalz von Styrol-Acrylsäure-Copolymer (Säurezahl: 45), 20 Teilen einer 10%-igen wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung (Polymerisationsgrad: 500, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) und 1 Teil Dimethylolhamstoff (Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel) anstelle von 100 Teilen einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol ((Acetoacetylierungsgrad: 3 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Beispiel 4

Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 3 und unter Verwendung von 40 Teilen einer 20%-igen wäßrigen Lösung von Natriumsalz von Styrol-Acrylsäure-Copolymer (Säurezahl: 30) anstelle von 40 Teilen einer 20%-igen wäßrigen Lösung von Ammoniumsalz von Styrol-Acrylsäure-Copolymer (Säurezahl: 45) wurde ein Linerfreier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Beispiel 5

Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 3 und unter Verwendung von 40 Teilen einer 20%-igen wäßrigen Lösung von Ammoniumsalz von Styrol-Acrylsäure-Copolymer (Säurezahl: 90) anstelle von 40 Teilen einer 20%-igen wäßrigen Lösung von Ammoniumsalz von Styrol-Acrylsäure-Copolymer (Säurezahl: 45) wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Beispiel 6

Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 1 und unter Verwendung von 40 Teilen einer 20%-igen wäßrigen Lösung

- von Natriumsalz von Styrol-Maleinsäure-Copolymer (Säurezahl: 60), 20 Teilen einer 10%-igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad: 500, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) und 1 Teil Dimethylolharnstoff (Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel) anstelle von 100 Teilen einer 10%-igen wässrigen Lösung von Acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol (Acetoacetylierungsgrad: 3 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## Beispiel 7

- Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 1 und unter Verwendung von 100 Teilen einer 10%-igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) anstelle von 100 Teilen einer 10%-igen wässrigen Lösung von Acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol (Acetoacetylierungsgrad: 3 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## Beispiel 8

- Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 1 und unter Verwendung von 25 Teilen eines Styrol-Acryl-Latex mit einem Feststoffgehalt von 40% anstelle von 100 Teilen einer 10%-igen wässrigen Lösung von Acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol (Acetoacetylierungsgrad: 3 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1000, Verseifungsgrad: 99 Mol-%) bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## Beispiel 9

- Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 5 Teilen kolloidaler Kieselsäure (pH: 9) mit einem Feststoffgehalt von 20%, in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, anstelle von 50 Teilen derselben kolloidalen Kieselsäure bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht wurde ein Linerfreier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## Beispiel 10

- Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 100 Teilen kolloidaler Kieselsäure (pH: 9) mit einem Feststoffgehalt von 20%, in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, anstelle von 50 Teilen derselben kolloidalen Kieselsäure bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht wurde ein Linerfreier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## Beispiel 11

- Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 1 und unter Verwendung von 50 Teilen einer mit Ammoniak stabilisierten kolloidalen Kieselsäure (pH: 10) mit einem Feststoffgehalt von 20%, in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von 10 nm aufwiesen, anstelle von 50 Teilen der kolloidalen Kieselsäure (pH: 9) mit einem Feststoffgehalt von 20%, in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Sperrschicht wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## Beispiel 12

- Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 11 und unter Bildung einer Zwischenschicht auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht durch Aufbringen der folgenden Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Zwischenschicht auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in einer Menge von 2 g/m<sup>2</sup> auf Trockengewichtsbasis, gefolgt von Trocknung, und anschließende Bildung der Sperrschicht auf der Zwischenschicht auf dieselbe Weise wie in Beispiel 11 wurde ein Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

## (i) Herstellung von Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Zwischenschicht

- Hundert Teile 20%-ige wässrige Lösung von Ammoniumsalz von Styrol-Acrylsäure-Copolymer (Säurezahl: 45), 40 Teile einer 10%-igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad: 500, Verseifungsgrad: 99%) und 1 Teil Dimethylolharnstoff wurden gemischt und gerührt, um eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Zwischenschicht herzustellen.

## Beispiel 13

- Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 1 und unter Verwendung von 3,3-Diallyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon anstelle von 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon bei der Herstellung von Dispersion B wurde ein Liner-freier wär-

wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Beispiel 14

Unter Befolgung des Verfahrens von Beispiel 1 und unter Verwendung von 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan anstelle von 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon bei der Herstellung von Dispersion B wurde ein Linier-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Vergleichsbeispiel 1

Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 50 Teilen einer Dispersion von gefälltem Calciumcarbonat (durchschnittliche Teilchengröße: 1 µm, Feststoffgehalt: 20%) anstelle von 50 Teilen der kolloidalen Kieselsäure (pH: 9, Feststoffgehalt: 20%), in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, wurde ein Linier-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1, ohne Verwendung von 50 Teilen kolloidalen Kieselsäure (pH: 9, Feststoffgehalt: 20%), in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, wurde ein Linierfreier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Vergleichsbeispiel 3

Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 50 Teilen einer wässrigen Dispersion eines amorphen Kieselsäure-Pulvers, das Sekundärteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2,3 µm umfaßte, anstelle der kolloidalen Kieselsäure (pH: 9, Feststoffgehalt: 20%), in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, wurde ein Linierfreier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Vergleichsbeispiel 4

Unter Befolgung der Vorgehensweise von Beispiel 1 und unter Verwendung von 50 Teilen einer Dispersion von Kaolin (durchschnittliche Teilchengröße: 0,8 µm, Feststoffgehalt: 20%) anstelle von 50 Teilen der kolloidalen Kieselsäure (pH: 9, Feststoffgehalt: 20%), in welcher die kolloidalen Kieselsäure-Teilchen mit Aluminium oberflächenbehandelt worden waren und eine durchschnittliche Teilchengröße von 20 nm aufwiesen, wurde ein Linier-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen hergestellt.

#### Beurteilung

Die so erhaltenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen wurden hinsichtlich der folgenden Eigenschaften (i)-(v) beurteilt und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

##### (i) Farbbildungseigenschaft

Unter Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Testgerätes (Modell TTH-PMD, hergestellt von Ohkura Denki Kabushiki Kaisha) wurde jeder wärmeempfindliche Aufzeichnungs-Haftbogen einer Aufzeichnung mit einer angewendeten Energie von 0,5 mJ/Punkt unterzogen und die Farbdichte des so erhaltenen aufgezeichneten Bildes wurde mit Hilfe eines Macbeth-Densitometers (Modell RD-914, hergestellt von Macbeth Corporation) visuell gemessen.

##### (ii) Haftung zwischen der Ablöseschicht und der Haftschicht

Der erhaltene wärmeempfindliche Aufzeichnungsbogen wurde in Streifen (Breite 5 cm und Länge 10 cm) geschnitten. Darauf wurde einer der Streifen aus dem Bogen auf den anderen Streifen gelegt, und zwar auf solche Weise, daß die Oberfläche der Ablöseschicht eines Streifens in Kontakt mit der Oberfläche der Haftschicht des anderen Streifens gebracht wurde. Die aufeinandergelegten Streifen wurden unter einem Druck von 10 kg/cm<sup>2</sup> zusammengepreßt und hinsichtlich der Haftung mit Hilfe des 180°-Abziehverfahrens gemäß JIS Z 0237 beurteilt.

##### (iii) Kohäsion zwischen der Sperrschicht und der Ablöseschicht

Die Oberfläche der Ablöseschicht eines jeden wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbogens, der erhalten wurde, wurde mit der Fingerspitze gerieben, um die Kohäsion zwischen der Sperrschicht und der Ablöseschicht visuell zu beurteilen.

#### Beurteilung

A: Die Oberfläche der Ablöseschicht wurde nicht abgeschält und es wurde keine Wolkigkeit beobachtet.

B: Die Oberfläche der Ablöseschicht wurde nicht abgeschält, aber es wurde etwas Wolkigkeit beobachtet.

C: Die Oberfläche der Ablöseschicht wurde nicht abgeschält, aber es gab eine starke Wolkigkeit.

D: Die Oberfläche der Ablöseschicht wurde abgeschält.

5 (iv) Menge an restlichen Substanzen, die am Thermodruckkopf kleben blieben

Nach Durchführung der Aufzeichnung in dem oben unter (i) beschriebenen Test wurde die Menge an restlichen Substanzen, die am Thermokopf kleben blieben, gemäß den folgenden Kriterien beurteilt:

10 Beurteilung

A: Es wurden keine restlichen Substanzen auf dem Kopf beobachtet.

B: Eine vernachlässigbare Menge an restlichen Substanzen wurde auf dem Kopf beobachtet.

C: Eine kleine Menge an restlichen Substanzen wurde auf dem Kopf beobachtet.

15 D: Eine merkliche Menge an restlichen Substanzen wurde auf dem Kopf beobachtet.

(v) Optische Oberflächenrauigkeit

20 Unter Verwendung eines Microtopograph (hergestellt von Toyo Seiki Seishakusho) wurde die optische Oberflächenrauigkeit (Rp-Wert) unter 20 kgf/cm<sup>2</sup> gemessen.

(vi) Stabilität einer Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht

25 Die in den Beispielen 1 und 11 verwendeten Beschichtungszusammensetzungen für die Bildung der Sperrschicht wurden hinsichtlich Viskositätsänderung durch Messung ihrer Viskosität (mPa · s) bei 20°C 1 Stunde bzw. 72 Stunden nach der Herstellung derselben mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters beurteilt.

Tabelle 1

30

35

40

45

50

55

60

65

	1 Stunde nach Herstellung	72 Stunden nach Herstellung
Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht in Beispiel 1	85	90
Beschichtungszusammensetzung für die Bildung der Sperrschicht in Beispiel 11	90	430

Tabelle 2

	Farbildungs- Eigenschaft	Haftung zwischen Abblöseschicht und Haftschicht (g/cm)	Haftung zwischen Sperrschicht und Abblöseschicht	Menge an restlichen Substanzen	Optische Oberflächen- rauhigkeit ( $\mu\text{m}$ )
Beispiel 1	2,10	1	A	A	0,28
Beispiel 2	2,09	1	A	A	0,52
Beispiel 3	2,01	1	A	A	1,16
Beispiel 4	1,95	1	A	A	1,05
Beispiel 5	1,97	1	A	A	1,24
Beispiel 6	2,01	1	A	A	0,89
Beispiel 7	2,05	2	A	A	0,30
Beispiel 8	2,13	1	B	A	0,12
Beispiel 9	2,18	1	B	B	0,10
Beispiel 10	1,92	3	A	A	0,34
Beispiel 11	2,10	1	A	A	0,28
Beispiel 12	1,97	1	A	A	0,28
Beispiel 13	2,15	1	A	A	0,28
Beispiel 14	2,06	1	A	A	0,28
Vergleichsbeispiel 1	1,73	12	D	C	2,47
Vergleichsbeispiel 2	2,15	1	D	D	0,08
Vergleichsbeispiel 3	1,56	35	C	C	3,13
Vergleichsbeispiel 4	2,03	2	D	C	0,64

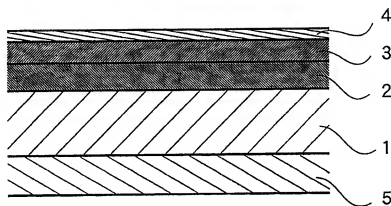
Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ersichtlich ist, führen die wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen der vorliegenden Erfindung zu ausgezeichneten Ergebnissen im Test für die Farbbildungseigenschaft und sind deshalb hinsichtlich der Aufzeichnungseigenschaft ausgezeichnet. Die Ergebnisse zeigen auch, daß die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen hinsichtlich Kohäsion zwischen der Sperrschicht und der Ablöseschicht ausgezeichnet sind. Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-Haftbögen gemäß der vorliegenden Erfindung sind auch hinsichtlich Laufverhalten im Drucker hervorragend.

#### Patentansprüche

1. Liner-freier wärmeempfindlicher Aufzeichnungs-Haftbogen, umfassend:  
einen Schichtträger,  
eine auf einer Seite des Schichtträgers vorgesehene wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,  
eine auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorgesehene Sperrschicht,  
eine auf der Sperrschicht vorgesehene Ablöseschicht und  
eine auf der anderen Seite des Schichtträgers vorgesehene Haftschrift,  
wobei die Sperrschicht aus einer Beschichtungszusammensetzung gebildet ist, die kolloidale Kieselsäure und mindestens ein aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewähltes Harz umfaßt.  
2. Bogen nach Anspruch 1, in welchem die kolloidale Kieselsäure in einer Menge von 5 bis 60 Gewichts-%, berechnet als Feststoffe, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht vorhanden ist.  
3. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, in welchem die kolloidale Kieselsäure eine pH von 5 bis 11 aufweist und restliches Natriumoxid in einer Menge von 0,5 Gewichts-% oder weniger enthält.  
4. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, in welchem das mindestens eine aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewählte Harz ein Acetoacetyl-modifizierter Polyvinylalkohol, Kasein oder ein Copolymer ist, das hauptsächlich Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfaßt.  
5. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das mindestens eine aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewählte Harz ein Acetoacetyl-modifizierter Polyvinylalkohol ist.  
6. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das mindestens eine aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewählte Harz ein Copolymer ist, das hauptsächlich Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfaßt.  
7. Bogen nach Anspruch 6, in welchem das Copolymer, das hauptsächlich Styrol und das Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfaßt, eine Säurezahl von 40 bis 80 mg KOH/g Harz aufweist.  
8. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, in welchem das mindestens eine aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewählte Harz in einer Menge von 30 bis 95 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der Sperrschicht, vorhanden ist.  
9. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, in welchem die Sperrschicht weiter ein die Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel enthält.  
10. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, welcher weiter eine Zwischenschicht, die hauptsächlich mindestens ein aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewähltes Harz umfaßt, zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und der Sperrschicht umfaßt.  
11. Bogen nach Anspruch 10, in welchem das mindestens eine aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewählte Harz ein Acetoacetyl-modifizierter Polyvinylalkohol, Kasein oder ein Copolymer ist, das hauptsächlich Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfaßt.  
12. Bogen nach Anspruch 10, in welchem das mindestens eine aus wasserlöslichen Harzen und wasserdispersierbaren Harzen ausgewählte Harz ein Copolymer ist, das hauptsächlich Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfaßt.  
13. Bogen nach Anspruch 12, in welchem das Copolymer, das hauptsächlich Styrol und ein Salz einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfaßt, eine Säurezahl von 40 bis 80 mg KOH/g Harz aufweist.  
14. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 13, in welchem die Zwischenschicht weiter ein die Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel enthält.  
15. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, in welchem die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weiter ein die Wasserbeständigkeit verbesserndes Mittel enthält.  
16. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, in welchem die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon oder 3,3'-Diallyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon als farbenentwickelndes Mittel enthält.  
17. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, in welchem die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, Zink-4-[2-(p-methoxyphenoxy)ethoxy]salicylat, Zink-4-[3-(p-tolylsulfonyl)propoxy]salicylat, Zink-5-[2-(p-methoxyphenoxyethoxy)cumyl]salicylat oder Zink-4-n-octyloxy-carbonylaminoalicylat als farbenentwickelndes Mittel enthält.  
18. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, in welchem die Oberfläche der Ablöseschicht eine optische Oberflächenrauigkeit (Rp-Wert) von 0,1 bis 2,0 µm aufweist.  
9. Bogen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, welcher weitere eine Grundierungsschicht zwischen dem Schichtträger und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht umfaßt, wobei die Grundierungsschicht ein Harz und ein anorganisches Pigment oder ein hohles organisches Pigment mit einer Öl-Absorption von 80–300 ml/100 g, wie gemäß JIS K 5101 bestimmt, umfaßt.

- Leerseite -

**FIG. 1**



**FIG. 2**

